

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月12日

出願番号
Application Number: 特願2003-382473
[ST. 10/C]: [JP2003-382473]

出願人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

REC'D 09 DEC 2004

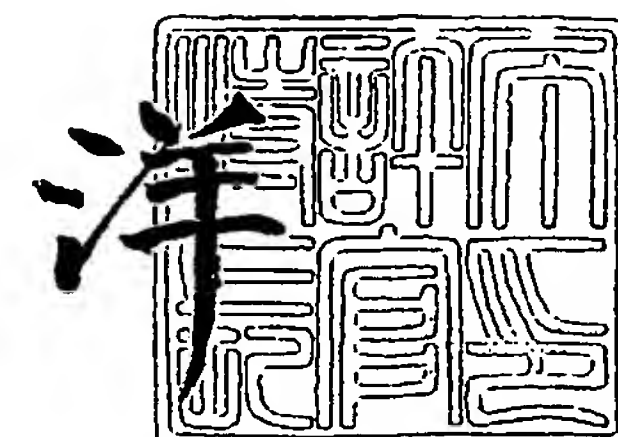
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031310
【提出日】 平成15年11月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/78
C08G 63/88

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 藤本 克宏

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 杉本 純一

【特許出願人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228095
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

70 モル % 以上がアルキレンテレフタレート繰返し単位から構成されるポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法であって、プレポリマーを重合器に熔融状態にて供給し、支持体に沿わせて落下させながら重合させた後に、熔融状態で成形機に移送して熔融成形することを特徴とするポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

【請求項 2】

ポリアルキレンテレフタレートの 70 モル % 以上がエチレンテレフタレート、トリメチレンテレフタレート、1, 4 - ブチレンテレフタレートから選ばれる 1 種類の繰返し単位から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

【請求項 3】

減圧下にて不活性ガスを重合器内に導入しつつ、支持体に沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

【請求項 4】

熔融成形体がボトル成形用のプリフォーム、フィルム、シートから選ばれる 1 種類であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法で製造したポリアルキレンテレフタレート成形体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略す）やポリトリメチレンテレフタレート（以下「PTT」と略す）、ポリブチレンテレフタレート（以下「PBT」と略す）に代表されるポリアルキレンテレフタレート（以下「PArT」と略す）は、その優れた耐熱性、耐候性、機械的物性、透明性などの特徴を活かして繊維や成形体などの分野に幅広く用いられている。特にボトル用プリフォームや様々な用途に用いられる射出成形体や、フィルム、シートなどの押出成形体、ボトルなどのブロー成形体は、軽量、耐衝撃性、透明性などの点で優れた特徴を有し、各種飲料水容器や液体調味料、化粧品、洗剤の容器や、食品、日用品の包装用に市場が急速に拡大している。このような用途には、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していることと共に、内容物の味やにおいに影響を与えないことが要求されている。このためポリマーとしては、重合度が高く、着色していないこととともに、アセトアルデヒドやアクロレイン等の低分子量の揮発性不純物が少ないことが強く望まれる。また、工業的に安定して、生産性良く製造できることも強く望まれている。

【0003】

通常、PArTポリマーは中間体または低縮合物を予め製造し、重縮合反応触媒の存在下に減圧加熱して、副生するアルキレングリコールを系外に留去しながら所望の重合度になるまで重縮合反応を行う溶融重合により製造される。しかしながら、重合度が高くなるのに伴って粘性も上がり、副生するアルキレングリコールを系外に留去することが困難になってしまうため、溶融重合だけで上記用途に必要な高重合度ポリマーを製造するのは困難である。仮にアルキレングリコールを留去しやすい横型攪拌型の反応器を用いたとしても、高温、高真空下で長時間加熱して重合を行う必要があるため、この過程で同時に起こる熱分解反応によって、ポリマーが着色したり、副生物であるアセトアルデヒドやアクロレイン等の低分子量の揮発性不純物含有量が上昇したりしてしまい、品質の良いポリマーを製造することはできない。

【0004】

このため、上記した用途には、従来、固相重合を行ったポリマーを用いている。しかしながら、成形体を得るためには、溶融重合後に冷却固化した中重合度ポリマーペレットを、乾燥・結晶化させた後、高温で長時間固相重合して高重合度ペレットとし、該ペレットを再度乾燥して成形機に供給して最終成形体或いは成形体のプリフォームを得るという複雑な工程が必要となる。なお、ここでプリフォームとは、ボトルなどを成形するための、最終容器よりかなり寸法の小さい非晶質の中間射出成形体であり、100℃程度の延伸温度に予備加熱した後、ブロー成形金型中で軸方向に引張延伸すると共に、周方向ブロー延伸されてボトルなどの最終成形品となるものである。従来、このような複雑な工程にもかかわらず固相重合が行われているのは、反応温度が低いために熱分解反応が起こりにくく、着色や分解生成物が発生しにくい上にポリマーから揮発性不純物が揮発除去されるため、高品質のポリマーを得ることができるためである。しかしながら、該技術は、特殊、且つ、複雑な設備・方法が必要な上に、長い時間がかかり、しかも、加熱－冷却を繰り返すために使用するエネルギーも大きいという問題を有している。

【0005】

固相重合を行わない方法としては、熱可塑性ポリエステル成形体を得る技術として、溶融重合した熱可塑性ポリエステルを、固有粘度を実質上増大させることなく、脱気処理してアセトアルデヒド濃度を減少させた後、ボトルのプリフォームに成形する技術がある（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら該技術では、脱気にベント付き押出機を用いるため極限粘度が0.75 dl/gを超えると粘性が高すぎるために十分脱気を行うこ

とができなくなる。また、押出機を用いるとせん断発熱やヒーターの加熱によって局所的に高温となったり、軸シール部から空気が漏れ込むために、ポリマーの着色が強くなったり、分解生成物が多量発生したりしてしまう。このためにリン含有化合物を添加する技術も同時に提案されているが、品質を十分高めることはできない。

【0 0 0 6】

また、極限粘度が $0.5 \sim 0.75 \text{ dl/g}$ のポリエステル溶融体に不活性ガスを注入し、その後、溶融後重合反応器中、 $260 \sim 285^\circ\text{C}$ にて減圧下、重合を行って得た、極限粘度が $0.75 \sim 0.95 \text{ dl/g}$ でアセトアルデヒド含有量が少ないポリエステル溶融体を射出成形する技術もある（例えば、特許文献 2 参照。）。しかしながら、本発明者らの検討によると、該技術では溶融後重合反応器として横型の二軸攪拌型反応器を用いているため、高い重合度を得るためには長時間に渡って重合する必要がある上に、軸シール部から空気が漏れこむので、着色していないポリマーを得ることはできない。また、工業的規模の大きさの反応器では、液深が深くなるために、重合度を十分高めることが困難となるとともに、たとえ不活性ガスを注入したとしてもアセトアルデヒドを十分脱気することが困難となる。更に、工業的規模で、横型反応器にて脱気を行わせるのに十分な量の不活性ガスを溶融体に均一に注入するのは至難の業である。

【0 0 0 7】

この他には、反応器で重合したポリエステルを、中間固化させることなくミキサー中に流し、該ミキサー中で窒素や一酸化炭素などのアセトアルデヒド除去剤を注入した後、フラッシュタンク内にてアセトアルデヒドを除去し、その後、成形機に移送して成形体を得る技術もある（例えば、特許文献 3 参照。）。該技術では、除去剤を混合したポリエステルを、ダイを通して多数のストランド、フィラメント、リボン状にして減圧雰囲気下のフラッシュタンク内に押出し、該押出し物をフラッシュタンク床面に落下させた後、激しく発砲させてアセトアルデヒドを除去させる。しかしながら、該技術では重合反応器の形状は詳しく記載されていないが、仮に一般的に用いられている横型の二軸攪拌型反応器を用いたとすると、高い重合度を得るためには長時間重合する必要がある上に軸シール部から空気が漏れこんでしまうため、着色していないポリマーを得ることはできない。また、該技術では反応器の他に、ミキサーやフラッシュタンクといった特殊な設備を付加する必要があるので、工程が複雑になる上に、ミキサーやフラッシュタンク内にはポリマーが長時間滞留する場所があるため、局所的に熱分解が進行して、激しく着色したポリマーが混入してしまう。

【0 0 0 8】

溶融重合で着色させずに高分子量のポリマーを得る方法としては、溶融重合プレポリマーに不活性ガスを吸収させ、得られた不活性ガス吸収溶融プレポリマーを重合装置に移送し、該重合装置で減圧下で重合させる技術もある（例えば、特許文献 4 参照。）。この方法によれば大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重合ポリマーを製造することができる。しかしながら、アセトアルデヒドやアクロレイン等の低分子量の揮発性物質が少ない成形体を得る技術については、全く触れられていない。

このように、これまでの技術ではポリマーの重合度が高く、着色していないとともに、アセトアルデヒドやアクロレイン等の低分子量の揮発性不純物が少ない P A r T 成形体を得ることはできない。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 1 1 7 8 1 9 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 2 3 8 6 4 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 5 1 6 3 8 9 号公報

【特許文献 4】国際公開第 9 9 / 6 5 9 7 0 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 9】

本発明は、各種飲料水容器や液体調味料、化粧品、洗剤の容器や、食品、日用品の包装

用に適した、ポリマーの重合度が高く、着色していないとともに、アセトアルデヒドやアクロレイン等の低分子量の揮発性不純物が少ない P A r T 成形体を、工業的に安定して、生産性良く製造する方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究した結果、驚くべきことに、支持体に沿わせて落下させながら重合したポリマーを、熔融状態で成形機に送って成形することにより、前記課題を達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

(1) 70モル%以上がアルキレンテレフタレート繰返し単位から構成されるポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法であって、低重合度のプレポリマーを重合器に熔融状態にて供給し、支持体に沿わせて落下させながら重合させた後に、熔融状態で成形機に移送して熔融成形することを特徴とするポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

【0011】

(2) (1) において、ポリアルキレンテレフタレートが、70モル%以上がエチレンテレフタレート、トリメチレンテレフタレート、1, 4-ブチレンテレフタレートから選ばれる1種類の繰返し単位から構成されることを特徴とするポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

(3) (1) 又は (2) のいずれかにおいて、減圧下にて不活性ガスを重合器内に導入しつつ、支持体に沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とするポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

(4) (1) ~ (3) のいずれかにおいて、熔融成形体がボトル成形用のプリフォーム、フィルム、シートから選ばれる1種類であることを特徴とするポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法。

(5) (1) ~ (4) のいずれかに記載の方法で製造したポリアルキレンテレフタレート成形体。

【発明の効果】

【0012】

本発明の方法を用いると、重合度が高く、着色しておらず、低分子量の揮発性不純物含有量が少ない高品質の P A r T を工業的に安定して熔融重合にて製造できるので、一旦固化することなく成形できる。この結果、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していると共に、内容物の味に影響を与えない、飲料水容器に代表されるような高品質の成形体を生産性良く製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明は70モル%以上がアルキレンテレフタレート繰返し単位から構成される P A r T 成形体の製造方法である。ここで70モル%以上がアルキレンテレフタレート繰返し単位から構成させる P A r T とは、酸成分の70モル%以上がテレフタル酸から構成され、グリコール成分の70モル%以上が、アルキレン部の炭素数が2~12である1種類のアルキレングリコールから構成される P A r T である。アルキレングリコールの具体例としては、例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール等が挙げられる。

【0014】

これらの P A r T のうち、耐熱性、白度が優れている点を考慮するとアルキレングリコールとしてエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-プロパンジオール

を用いた、PET、PTT、PBTが好ましい。該PARTには30モル%以下で1種類以上の他の共重合成分を含有することも含む。共重合成分としては、主として用いた以外のアルキレングリコールや、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、イソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等のエステル形成性モノマーやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及びこれらの共重合体などが挙げられる。また、本発明のPARTとは、PART以外に環状や線状のオリゴマー、PARTを構成する酸成分やグリコール成分のモノマー、及び、各種添加剤を含有している場合も含む。

【0015】

本発明では、プレポリマーを重合器に熔融状態にて供給し、支持体に沿わせて落下させながら重合させる必要がある。

本発明の製造法において、重合度が高く、着色していないと共に、低分子量の揮発性不純物が少ないポリマーを重合することが重要である。このためには、熱分解を抑制しながらグリコールや水などの反応副生成物を効率的に除去して短時間で重合度を高めることと、熱分解によって生成する低分子量揮発性不純物を効率よく除去させることが重要である。

【0016】

本発明者らが鋭意検討した結果、支持体を沿わせて落下させることによってポリマーの表面積を大きくし、副生する揮発成分を速やかに抜き出せるようにして短時間のうちに重合することで上記を達成できることを見出した。更に、支持体に沿わせて落下させることで、自由に落下させる場合と異なってポリマー糸条やフィルムの切断をなくすとともに、反応器内での滞留時間を制御することが容易となり、品質のばらつきを少なくすることもできる。また、該方法は重合器の気相部に回転駆動部を持つ必要がないために高真空下でもシール性に優れており、漏れ込み酸素による着色が非常に少ない。また回転駆動部がないためシール液の混入も無く、メンテナンスも容易である。この結果、着色の少ない高品質なポリマーを得ることが容易となる。

【0017】

支持体に沿わせて落下させる際の温度は、該プレポリマーの結晶融点より0～50℃高い温度とすることが好ましい。結晶融点以上とすることで粘性が著しく高くなったり固化したりせずに、安定して落下させることが容易になる。一方、結晶融点より50℃高い温度以下とすることで、熱分解による着色や低分子量の揮発性不純物の発生を抑えて高品質のPARTを得ることが容易になる。温度はプレポリマーの結晶融点より2～40℃高い温度がより好ましく、5～30℃高い温度が更に好ましく、10～20℃高い温度が特に好ましい。特に着色を抑制し、低分子量の揮発性不純物含有量を少なくしたい用途では、できるだけ低温で重合することが望ましい。このような温度は、支持体を覆っている重合器壁面に配したヒーター又はジャケットの温度を適正に制御したり、支持体内部にヒーター又は熱媒を入れ、これらの温度を適正に制御したりすることで達成できる。

【0018】

なお、ここでプレポリマーの結晶融点とは、DSC（入力補償型示差熱量計）を用いて、下記の条件にて測定した時の、結晶の融解に由来する吸熱ピークのピーク温度である。ピーク温度は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

測定温度 : 0～300℃

昇温速度 : 10℃/分

本発明において支持体に沿わせて落下させながらの重合は減圧下にて行うことが好ましい。減圧とは圧力が大気圧より低い事を示し、通常は50000Pa以下が好ましく、10000Pa以下がより好ましく、1000Pa以下が更に好ましく、100Pa以下が

特に好ましい。下限は特に制限されるものではないが、系内を減圧とするための設備の大きさなどより考え 0.1 Pa 以上とすることが好ましい。

【0019】

また、本発明では、減圧下で重合している重合器内に、反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを少量導入するのも好ましい方法の一つである。不活性ガスの効果は、従来、重合反応で生成する副生物の分圧を下げ、平衡をずらすことだと考えられていた。しかしながら、本発明者らは、驚くべきことに、不活性ガスを導入することによって、該支持体上でのプレポリマーの発泡現象が激しくなり、表面積が飛躍的に増加するとともに、表面更新状態が極めて良くなることを見出した。原理は定かではないが、この熔融ポリマーの内部及び表面状態の変化が重合速度を飛躍的に高める原因になっているものと推定される。このため、従来考えられていたより、はるかに少量の不活性ガスを導入することで十分な効果が得られることが分かった。

【0020】

導入する不活性ガスとしてはポリマーに着色や変成、分解等の悪影響を及ぼさないガスが良く、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなどが好ましい。もちろん、不活性ガスにはこれらの混合ガスも含む。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素がより好ましく、中でも取り扱いの容易さより窒素が特に好ましい。

導入する不活性ガスの量は極めて少量でよく、重合反応器より抜き出すポリマー 1 g 当たり 0.05 ~ 100 mg とすることが好ましい。不活性ガスをポリマー 1 g 当たり 0.05 mg 以上とすることでポリマーの発泡が十分となって重合度を高める効果が高くなる。一方 100 mg 以下とすることで減圧度を高くすることが容易になる。不活性ガスの量は抜き出すポリマー 1 g 当たり 0.1 ~ 50 mg とすることがより好ましく、0.2 ~ 10 mg とすることが特に好ましい。

【0021】

不活性ガスを導入する方法としては、重合器内に直接導入する方法、あらかじめ不活性ガスをプレポリマーに吸収及び／又は含有させ、該吸収及び／又は含有させたガスを減圧下にてプレポリマーより放出させて重合器内に導入する方法、及び、これらを併用する方法が挙げられる。なおここで吸収とはポリマー中に不活性ガスが溶解し、気泡として存在しない場合を指し、含有とは気泡として存在していることを指す。気泡として存在する場合は、気泡の大きさが細かいほど好ましく、平均気泡径が 5 mm 以下とすることが好ましく、2 mm 以下とすることがより好ましい。

【0022】

重合器内に不活性ガスを直接導入する場合は、ポリマーの抜き出し口の近くとすることが望ましい。また、減圧排気ラインより離れていることも望ましい。一方あらかじめプレポリマーに不活性ガスを吸収及び／又は含有させる方法としては、例えば、化学装置設計・操作シリーズ No. 2、改訂ガス吸収 49 ~ 54 頁（昭和 56 年 3 月 15 日、化学工業社発行）に記載の充填塔型吸収装置、棚段型吸収装置、スプレー塔式吸収装置等の公知の吸収装置を用いる方法やプレポリマーを移送する配管内に不活性ガスを圧入する方法などが挙げられる。最も好ましいのは、不活性ガス雰囲気下でプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら不活性ガスを吸収させる装置を用いる方法である。この方法では、不活性ガスを吸収させる装置の内部に重合器内部より高い圧力の不活性ガスを導入する。この時の圧力は 0.01 ~ 1 MPa が好ましく、0.05 ~ 0.5 MPa がより好ましく、0.1 ~ 0.2 Pa が更に好ましい。

【0023】

重合したポリマーは次に成形されるが、この際、熱分解による重合度低下や着色、低分子量の揮発性不純物の発生を抑えて成形することが、本発明の製造法では第二に重要である。このためには、熔融重合したポリマーを一旦固化させることなく、熔融状態で重合器から成形機に移送して熔融成形する必要がある。ここで熔融状態とは、ポリマーが熱をかけることで融解して流動する状態であることを示し、おおよそ 50 万 Pa・s 以下の粘度

であることを示す。

本発明では、前記した方法によって優れた品質のポリマーを重合することに加えて、上記したようにして一旦固化させることなく品質を維持したまま成形することによって、はじめて本発明の目的である高品質の成形体を生産性良く製造することが可能となる。この結果、固相重合が不要なので、熔融ポリマーの冷却固化、ペレタイズ、予備乾燥、結晶化、乾燥といった複雑な工程を省くことができるばかりか、結晶化したポリマーを再熔融する必要が無いのでエネルギーが削減できたり、再熔融時に高温になって分解したりすることを防ぐことができる。

【0024】

移送及び成形の温度は、結晶融点以上とすることで粘性が著しく高くなったり固化したりせずに安定して移送や成形を行うことが容易となる。一方、結晶融点より50℃高い温度以下とすることで、熱分解による着色や低分子量の揮発性不純物の発生を抑え、高品質のPART成形体を得ることが容易となる。温度はプレポリマーの結晶融点より2～40℃高い温度が好ましく、5～30℃高い温度がより好ましく、10～20℃高い温度が特に好ましい。このような温度は移送配管や移送ポンプ、成形機を覆っているヒーター又はジャケットの温度を適正に制御することで達成できる。

また、時間は40分以内が好ましく、20分以内がより好ましく、10分以内が特に好ましい。もちろん短ければ短いほど良い。なお、ここで時間とは、熔融ポリマーが重合器の排出ポンプを出てから、成形機内、あるいは成形機より吐出されて、該ポリマーの結晶融点以下に冷却されるまでの時間を指す。配管内等を連続的に移動する場合は、配管等の体積と流量より計算した平均時間を用いることができる。また、この時間が変化する場合は、上記した時間以内にする必要がある。

【0025】

本発明は、上記した温度、時間の範囲で、重合器と成形機の間の一軸または二軸の混練機等を設置して必要に応じて、安定剤や核剤、顔料等の添加剤をポリマーに添加する場合も含む。

本発明では、必要に応じて各種の添加剤、例えば艶消し剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、増白剤、不純物の捕捉剤などを共重合または混合する場合も含む。これらの添加剤は任意の段階で入れることができる。

【0026】

特に、本発明では、安定剤を入れることが好ましく、5価または／および3価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。リン化合物の添加量は、PART中に含まれるリン元素の重量割合として2～500ppmであることが好ましく、10～200ppmがより好ましい。具体的な化合物としてはトリメチルホスファイト、リン酸、亜リン酸が好ましい。ヒンダードフェノール系化合物とは、フェノール系水酸基の隣接位置に立体障害を有する置換基を持つフェノール系誘導体であり、分子内に1個以上のエステル結合を有する化合物である。ヒンダードフェノール系化合物の添加量としては、得られるPARTに対する重量割合として0.001～1重量%であることが好ましく、0.01～0.2重量%がより好ましい。具体的な化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)が挙げられる。もちろんこれらの安定剤を併用することも好ましい方法の一つである。

【0027】

このような安定剤は成形までの任意の段階で入れることができるが、リン化合物は重縮合反応の初期、ヒンダードフェノール系化合物は重縮合反応の初期、あるいは、重合器より排出した後に入れるのが好ましい。

また、本発明では、低分子量の揮発性不純物の捕捉剤を添加するのも好ましい方法の一つである。捕捉剤としては、ポリアミドやポリエステルアミドのポリマーやオリゴマー、アミド基やアミン基を有した低分子量化合物などが挙げられ、具体的にはナイロン 6、6、ナイロン 6、ナイロン 4、6 などのポリアミドやポリエチレンイミンなどのポリマー、更には N-フェニルベンゼンアミンと 2, 4, 4-トリメチルペンテンとの反応生成物、チバスペシャルティーケミカル株式会社製の I r g a n o x 1098、I r g a n o x 565 などが挙げられる。これらの捕捉剤は、重合器より排出してから成形機に入るまでの間に添加するのが好ましい。

【0028】

次に本発明に用いるプレポリマーについて述べる。

本発明においてプレポリマーとは、重合器から排出される P A r T より分子量の低い重合物を示す。プレポリマーは、得られるポリマーの分子量分布を狭くしたり、色調等のムラを少なくしたりするためには極限粘度は高い方が望ましく、一方、副生するアルキレングリコールを効率よく系外に除去するためや、適度な発泡をさせながら落下させるためには極限粘度が高すぎない方が望ましい。このため、適度な極限粘度範囲であることが好ましく、好ましいプレポリマーの極限粘度はポリマーの種類によって異なるが、おおよそ、P E T では 0.2 ~ 1.0 d l / g、P T T では 0.2 ~ 2.0 d l / g、P B T では 0.2 ~ 1.5 d l / g である。

【0029】

本発明に用いるプレポリマーは、重合速度を高めるために重縮合反応触媒を含むことが望ましい。重縮合反応触媒の好ましい例としては酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、三酸化二アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイドや二酸化チタンなどのチタン化合物、2-エチルヘキサン酸錫やブチル錫酸、ブチル錫トリス（2-エチルヘキソエート）などの錫化合物、二酸化チタンと二酸化珪素の複塩などの、異種金属の複塩等が挙げられる。触媒は反応速度の速さ、熱分解速度の遅さ、色調及び不純物の生成し難さなどを考慮してポリマーの種類に合わせて選定することが望ましい。具体的な例としては、P E T を主成分とする場合は酸化ゲルマニウム、三酸化二アンチモン、P T T や P B T を主成分とする場合は、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイドや錫化合物が特に好ましい。これらの触媒は 1 種だけで用いても良いし、2 種以上を組み合わせ用いても良い。重縮合反応触媒量は用いるプレポリマーの重量に対して 0.001 ~ 1 重量% となるように添加することが好ましく、0.005 ~ 0.5 重量% 添加することがより好ましく、0.01 ~ 0.2 重量% 添加することが特に好ましい。

【0030】

上記したプレポリマーを工業的に製造する方法としては原料の違いによって大きく分けて、テレフタル酸の低級アルコールジエステルとアルキレングリコールとをエステル交換反応させて P A r T の中間体であるビスヒドロキシアルキレンテレフタレート（以下「B H A T」と略す）を得た後、該 B H A T を重縮合反応させてプレポリマーを製造する方法（以下「エステル交換法」と略す）と、テレフタル酸とアルキレングリコールとをエステル化反応させて B H A T を得た後、第一の方法と同様に該 B H A T を重縮合反応させてプレポリマーを製造する方法（以下「直接エステル化法」と略す）がある。また、製造方式の違いより、大きく分けて、原料等を反応装置に全て投入し、これらを同時に反応させてプレポリマーを得るバッチ重合法（回分法とも呼ぶ）と、原料を反応装置に連続して投入し、連続してプレポリマーを得る連続重合法がある。本発明においては原料はいずれを用いても良く、製造方式は、連続重合法によってプレポリマーを得て、該プレポリマーを本発明の方法にて連続して重合することが最も好ましい。

なお、ここで B H A T とは未反応のテレフタル酸、テレフタル酸の低級アルコールエステル、アルキレングリコール及び P A r T オリゴマーが含まれていてもよいが、全反応物の 70 重量% 以上が B H A T あるいは低分子量の P A r T オリゴマーであることが好まし

い。

【0031】

次に本発明を、図に基づき説明する。

図1は本発明の方法を達成する装置の具体例である。プレポリマーは移送ポンプ2を介して原料供給口3より重合器1に供給され、多孔板4を通して重合器内部に導入される。

ここで多孔板4とは複数の貫通孔がある板状体である。多孔板の孔は、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常、 $0.01 \sim 100 \text{ cm}^2$ であり、好ましくは $0.05 \sim 10 \text{ cm}^2$ であり、特に好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ cm}^2$ の範囲であり、孔はテーパ状になっていてもよい。また、多孔板より上流側のプレポリマー流路にフィルターを設けることが好ましい。フィルターにより、多孔板の孔を閉塞する異物を除去可能となる。フィルターの種類は、多孔板の孔径以上の異物を除去でき、且つ、プレポリマーの通過によって破損しないよう適宜選定する。

【0032】

このような多孔板を通じてプレポリマー吐出させる方法としては、図に示したようなポンプを使って加圧して押出す方法等の他に、液ヘッドまたは自重で落下させる方法等も挙げられるが、落下するプレポリマー量の変動を抑えるためにギアポンプなどの計量能のあるポンプを用いて押し出すことが好ましい。

孔を通過させるプレポリマーの流量は、好ましくは孔1個当たり、 $10^{-2} \sim 10^2$ リットル/h r、特に好ましくは、 $0.1 \sim 50$ リットル/h r の範囲である。この範囲とすることにより重合速度が著しく小さくなったり、生産性が著しく低くなったりすることを抑えられる。

【0033】

本発明では、プレポリマーの温度と支持体に沿わせて降下させる温度との差は 20°C 以内であることが好ましく、差が 10°C 以内であることがより好ましく、差が 5°C 以内であることが特に好ましい。温度差を小さくすることにより、支持体間の温度差が小さくできるので、均一なポリマーを得やすくなる。また、多孔板の孔からプレポリマーを吐出させる際は、激しく発泡して飛散することを抑制する事も望ましい。プレポリマーが飛散すると、重合器の壁面に付着して汚してしまう。付着したポリマーは長期間滞留しているうちに熱分解して、着色した低分子量物や変成物となる。このようなものが得られるポリマー中に混入すると、ポリマーの品位が低下してしまう。一方で、支持体に沿わせて降下させながら重合する際には、生成した泡が瞬時にはじけない程度にポリマーが発泡している部分があることが好ましく、特に落下させた下部が発泡していることが望ましい。このような状態とするように、プレポリマーの重合度や温度、真空度を適宜調節することが望ましい。従って、これらの状態を見ながら、前記した範囲よりプレポリマーの極限粘度、温度、多孔板の孔径を適宜選択することが望ましい。

【0034】

重合器内部に導入されたプレポリマーは、支持体6に沿って落下する。重合器内部は所定の減圧度にコントロールされており、プレポリマーから留出したアルキレングリコールなどの副生ガスや、必要に応じてガス供給口7より導入した窒素等の不活性ガスなどはベント口8より排出される。

支持体としては、ワイヤー状、ワイヤー状の材料を組み合わせたチェーン状や格子状（金網状）、ワイヤー状の材料をいわゆるジャングルジムのように連結した立体格子状、平坦あるいは曲率を有した薄板状、多孔板状、及び規則充填体あるいは不規則充填体を積み重ねた充填塔状などが挙げられる。

【0035】

グリコールや低分子量の揮発性不純物といった副生成物を効率的に抜き出すためには、落下させるポリマーの表面積を大きくすると共に、ポリマーの攪拌と表面更新を積極的に起こさせることが特に好ましい。このため、支持体構造としては格子状、チェーン状、立体格子状のものなど、プレポリマーの落下方向に対して凹凸があって、ポリマーの落下を

邪魔する構造のものが特に好ましい。もちろん、これらの支持体を組み合わせて用いることも好ましい一つの方法である。

【0036】

ここでワイヤー状とは、断面の外周の平均長さに対する該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を表すものである。形状に特に制限はないが、通常断面積は $10^{-3} \sim 10^2 \text{ cm}^2$ の範囲であり、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状など及びこれらが中空状となっている断面形状から選ばれたものであり、形状は長さ方向に同一、異なっているもののいずれも含む。また、ワイヤーは、針金状等の単一なものも、振り合わせる等の方法によって複数組み合わせたものも含み、表面は平滑なもの、凹凸があるもの、部分的に突起等を有するものなどが挙げられる。ワイヤーの材質に特に制限はないが、通常、ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、チタン等の中から選ばれ、メッキ、ライニング、不動態処理、酸洗浄等必要に応じて種々の表面処理がなされている場合も含む。

【0037】

格子状（金網状）とは前記したワイヤー状の材料を格子状に組み合わせた材料を表すものである。組み合わせるワイヤーは直線状の場合も曲率している場合も含み、組み合わせる角度は任意に選ぶことができる。格子状（金網状）の材料を面に対して垂直方向より投影した際の、材料と空間との面積比は特に制限はないが、通常 $1:0.5 \sim 1:1000$ の範囲であり、好ましくは $1:1 \sim 1:500$ の範囲であり、特に好ましくは $1:5 \sim 1:100$ の範囲である。面積比は水平方向には等しいことが好ましく、鉛直方向には等しいか、あるいは下部ほど空間の比率が大きくなることが好ましい。

チェーン状とは前記したワイヤー状材料よりできた輪を連結させた材料を表すものである。輪の形状は円形、楕円形、長方形、正方形等が挙げられる。連結のさせ方は一次元、二次元、三次元いずれも含む。

【0038】

立体格子状とは、ワイヤー状の材料をいわゆるジャングルジムのように立体的な格子状に三次元に組み合わせた材料を表すものである。組み合わせるワイヤーは直線状であっても、曲率している場合も含み、組み合わせる角度は任意に選ぶことができる。

格子状、チェーン状、立体格子状の支持体において、支持体の体積と空間との体積比は特に制限はないが、通常 $1:0.5 \sim 1:10^7$ の範囲であり、好ましくは $1:10 \sim 1:10^6$ の範囲であり、特に好ましくは $1:10^2 \sim 1:10^5$ の範囲である。体積比は水平方向には等しいことが好ましく、鉛直方向には等しいか、あるいは下部ほど空間の比率が大きくなることが好ましい。

【0039】

支持体は形状によって単数設ける場合と複数設ける場合とを適宜選択することができる。ワイヤー状や線状に連なったチェーン状の場合は通常 $1 \sim 100000$ 個であり、好ましくは $3 \sim 50000$ 個である。格子状、2次元に連なったチェーン状、薄板状、多孔板状の場合は通常 $1 \sim 1000$ 個であり、好ましくは $2 \sim 100$ 個である。3次元に連なったチェーン状、立体格子状、充填塔状の場合は単数とするか、分割して複数とするかは、装置の大きさや、設置スペース等を考慮して適宜選択できる。

支持体に沿わせて落下させる高さは、好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ m}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 20 \text{ m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 10 \text{ m}$ である。支持体に沿わせて落下させるのに要する時間の平均は $10 \text{ 秒} \sim 100 \text{ 時間}$ の範囲が好ましく、 $1 \text{ 分} \sim 10 \text{ 時間}$ の範囲がより好ましく、 $5 \text{ 分} \sim 5 \text{ 時間}$ の範囲が更に好ましく、 $20 \text{ 分} \sim 3 \text{ 時間}$ が特に好ましい。

【0040】

重合したポリマーは重合器下部に落下した後、排出ポンプ9により重合器1より排出された後、移送配管及び分配機10によって成形機A11～成形機C13のいずれかに供給されて成形される。

この際、落下したポリマーが重合器下部に溜まる量はできるだけ少なく、且つ、できるだけ一定とすることが好ましい。こうすることにより、熱分解による着色や重合度低下を

抑え、且つ、ポリマーの品位バラツキを抑えることが容易となる。溜まる量の制御は、のぞき窓 5 より溜まっている量を監視したり、静電容量式等のレベル計を用いて溜まっている量を監視したりしながら、移送ポンプ 2 と排出ポンプ 9 の送液量を調整することによりできる。

【0 0 4 1】

本発明では、重合器下部に攪拌器などを備えることも可能であるが特に必要ではない。従って、重合器本体での回転駆動部をなくす事が可能であり、高真空下でも良好にシールされた条件で重合できる。排出ポンプの回転駆動部は排出するポリマーによって覆われているため、重合器本体に回転駆動部がある場合に比べシール性ははるかに良好である。

重合したポリマーを成形機に移送する方法は、特に限定されるものではないが、ギアポンプ、押出し機などが挙げられる。また、成形機への移送は連続的に行う場合も間欠的に行う場合も含むが、いずれの場合も前記した時間以内に移送及び成形を行う必要がある。間欠的に移送する場合は、重合器からの排出を間欠的に行うこともできるが、図 1 に示したように、重合器からのポリマー排出は連続的に行い、重合器と成形機の間に移送配管及び分配機 1 0 を設置して 2 台以上（図では 3 台）準備した成形機に順次切り替えて間欠的に移送することが好ましい。この他に、公知の装置、例えばリザーバーとピストンとから構成される装置を設置したり、アキュムレーターと呼ばれる一時的にポリマーを貯める機器を設置したりするのも好ましい方法である。

【0 0 4 2】

本発明で成形機とは、溶融状態のポリマーを特定の形状にする装置であり、例えば押出成形機や射出成形機、ブロー成型器などが挙げられ、成形機で成形されるものとしてはボトル及びボトルのプリフォームや、フィルム、シート、チューブ、棒、繊維、様々な形状の射出成形体等が挙げられる。本発明はこれらのうち、特に飲料用ボトルのプリフォームを製造するのに適している。飲料用ボトルは優れた強度、透明性ととともに、PET の場合のアセトアルデヒドを代表とする、内容物の味や匂いに悪影響を及ぼす低分子量の揮発性不純物を低減させて、且つ、高い生産性にて製造できることが強く望まれているためである。

【0 0 4 3】

なお、図中の移送ポンプ 2 や重合器 1、移送配管及び分配機 1 0、成形機 A 1 1 ~ 成形機 C 1 3 などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

図 2 は不活性ガス雰囲気下でプレポリマーを支持体に沿わせて落下させながら、あらかじめ不活性ガスを吸収及び／又は含有させ、該吸収及び／又は含有させたガスを減圧下にてプレポリマーより放出させる方法を用いた重合装置の具体例である。図 2 では、プレポリマーは、まず移送ポンプ 1 5 を介して原料供給口 1 6 より多孔板 1 7 を通って、不活性ガス導入口 1 9 より窒素等の不活性ガスを導入してある不活性ガス吸収装置 1 4 内部に連続的に導入され、支持体 1 8 に沿って落下しながら不活性ガスを吸収及び／又は含有した後、移送ポンプ 2 0 により抜き出される。抜き出されたポリマーは、図 1 にて説明した場合と同様に、原料供給口 2 2 より重合器 2 1 に供給され、多孔板 2 3 を通って重合器内部に導入された後、支持体 2 5 に沿って落下する。重合器 2 1 内部は所定の減圧度にコントロールされている。不活性ガス供給装置でプレポリマーに吸収又は／及び含有された不活性ガスは重合器内部で放出され、この際、プレポリマーは適度に発泡して落下しながら重合する。プレポリマーから留出したアルキレングリコールなどや、導入された不活性ガスはベント 2 6 より排出される。重合したポリマーは重合器下部に落下し、排出ポンプ 2 7 により重合器 2 1 より排出された後、移送配管及び分配機 2 8 によって成形機 A 2 9 ~ 成形機 C 3 1 のいずれかに供給されて成形される。

【0 0 4 4】

ここでも、不活性ガス吸収装置 1 4 や移送ポンプ 1 5、2 0、重合器 2 1、移送配管及び分配機 2 8、成形機 A 2 9 ~ 成形機 C 3 1 などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

なお、本発明に用いる重合器の材質には特に制限はなく、通常ステンレススチールやニ

ツケル、グラスライニング等から選ばれる。

【実施例】

【0045】

本発明を実施例に基づいて説明する。

なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した

(1) 極限粘度 $[\eta]$

極限粘度 $[\eta]$ は、オストワルド粘度計を用い、35℃、o-クロロフェノール中での比粘度 η_{sp} と濃度 C (g/100ミリリットル) の比 η_{sp}/C を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

【0046】

(2) 結晶融点

結晶融点はPerkin Elmer社製Pyris 1 DSC (入力補償型示差熱量計) を用いて、下記の条件にて測定し、結晶の融解に由来する吸熱ピークのピーク値を結晶融点とした。ピーク値は、付属の解析ソフトを用いて決定した。

【0047】

測定温度 : 0~280℃

昇温速度 : 10℃/分

(3) 色調 (b*値)

スガ試験機 (株) のカラーコンピューターを用いて測定した。

【0048】

(4) 低分子量の揮発性不純物含有率

試料1gを細かくカットし、水2mlと共にガラスアンプルに入れ、130℃のオイルバス中に2時間浸漬して不純物を抽出した後、水中の不純物量をガスクロマトグラフ/質量分析器にて下記条件で分析した。

カラム : VOCOL (60m×0.25mmφ×膜厚1.5μm)

温度条件 : 35~100℃ (5℃/分で昇温)、その後100~220℃ (20℃/分で昇温)

注入口温度 : 220℃

注入法 : スプリット法 (スプリット比=1:30)、1μリットル注入

測定法 : SIM法

モニターイオン : m/z = 29、43、44

【0049】

【実施例1】

図1に示す装置を用いて、極限粘度 $[\eta]$ が0.45dl/g、結晶融点が260℃のPETプレポリマーを移送ポンプ2により原料供給口3より重合器1に供給し、280℃の熔融状態にて多孔板4の孔より各孔当たり20g/分の量にて吐出させた後、吐出温度と同じ雰囲気温度にて支持体6に沿わせながら65Paの減圧度にて重合させ、排出ポンプ9によって排出した後、移送配管及び分配機10を通して射出成型機に供給して厚み3mm、一辺130mmの平板を射出成形した。多孔板は厚み50mmであり、直径1mmの孔が2.5mm間隔で直線状に4個配列されたものを用いた。支持体は直径2mm、長さ8mのワイヤーを各孔の直近に1本ずつ取り付けて垂直に垂らし、該ワイヤーと直行するように直径2mm、長さ100mmのワイヤーを15mm間隔で取り付け付けた金網状のものを用いた。支持体の材質はステンレススチールを用いた。

【0050】

重合器底部にポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら排出ポンプを運転した。プレポリマーには0.04重量%の三酸化二アンチモンと、リン元素の重量割合として100ppmのトリメチルフォスフェートを添加して製造したものを用いた。また、ここでは成形機として日精樹脂 (株) 製PS40Eを1台用い、他の成形機は設

置せずにポリマーを排出させた。結果を表 1 に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡していた。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質 P E T 成形体であった。

【 0 0 5 1 】

[実施例 2]

表 1 に示した条件以外は実施例 1 と同様にして重合及び成形を行った。結果を表 1 に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡していた。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質 P E T 成形体であった。

【 0 0 5 2 】

[比較例 1 ~ 3]

表 1 に示した条件以外は実施例 1 と同様にして重合及び成形を行った。結果を表 1 に示す。比較例 1 の場合は、成形機の温度が高すぎたために成形体が黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。比較例 2 の場合は、移送配管を結晶融点より 2 0 °C 低い 2 1 0 °C に設定したために、ポリマーが固まり、移送を円滑に行うことができず、成形品を得ることができなかった。比較例 3 は移送配管を太くしたため成形までの時間が 8 0 分と長くなりすぎ、成形体が黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。

【 0 0 5 3 】

[実施例 3、4]

支持体として、実施例 3 では直径 3 mm のワイヤーが縦方向に 3 0 mm、横方向に 5 0 mm の間隔で組み合わされた立体格子状のものを、実施例 4 では線径 3 mm、長さ 5 0 mm、曲率 2 0 mm ϕ の楕円物が連なったチェーン状のものをを用いた以外は実施例 1 と同様にして重合及び成形を行った。結果を表 1 に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡していた。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質 P E T 成形体であった。

【 0 0 5 4 】

[実施例 5]

平板の代わりにボトル用のプリフォームを成形した以外は実施例 1 と同様にして重合及び成形を行った。結果を表 1 に示す。重合器中でプレポリマーは適度に発泡していた。得られたプリフォームは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質 P E T 成形体であった。

【 0 0 5 5 】

[比較例 4]

重合器としてディスク型の攪拌翼を有した横型二軸重合器を用いた以外は、実施例 1 と同様にして重合及び成形を行った。なお、ここで重合には 2 時間を要した。結果を表 1 に示す。得られた成形体は黄色く着色し、アセトアルデヒド含有量も多かった。

【 0 0 5 6 】

[実施例 6]

重合器 1 のガス供給口 7 より、プレポリマー 1 g に対して 4 g の窒素を導入した以外は、重合及び成形を行った。結果を表 1 に示す。重合器中でプレポリマーはかなり発泡していた。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質 P E T 成形体であった。

【 0 0 5 7 】

[実施例 7]

不活性ガス吸収装置を用いて重合器内に不活性ガスを導入する図 2 に示す重合装置を用いたこと、及び表 1 に示した条件以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。不活性ガス吸収装置の多孔板には直径 1 mm の孔が格子状に 9 個配列され、支持体は直径 5 mm、長さ 3 m の円形断面をしたステンレススチール製のワイヤー状のものをを用いた。支持体は多孔板の孔一つに対して一つ取り付け付けた。吸収装置内部には 0. 1 1 MP a となるように窒素ガスを供給し、支持体に沿って落下するプレポリマーに窒素を吸収及び／又は含有さ

せた。吸収装置底部にはポリマーがほとんど溜まらないようにのぞき窓から監視しながら移送ポンプを運転した。この時吸収装置より移送されるポリマー中には微小の泡が存在した。また、吸収装置への窒素ガスの供給を停止してガスの圧力変化を調べたところ、ポリマー 1 g 当たり 0.5 mg のガスに相当する圧力変化が見られた。この量がプレポリマーに吸収及び含有された窒素ガスの量と考えられ、全量が重合器内に導入されるものとして重合器内への窒素導入量を求めた。結果を表 1 に示す。重合器中でプレポリマーはかなり発泡していた。得られた成形体は高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アセトアルデヒド含有量が少ない、高重合度、高品質 PET 成形体であった。

【0058】

【実施例 8】

プレポリマーとして極限粘度 $[\eta]$ が 0.55 dl/g、結晶融点が 230℃ の PTT を用い、射出成形機の代わりに 25 mm ϕ の一軸押出機及び T ダイ、25℃ に冷却されたステンレススチール製のロールを用いて厚さ 200 μ m のフィルムを得た。重合、成形の条件、及び結果を表 1 に示す。得られたフィルムは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、アクロレイン含有量が少ない、高重合度、高品質 PTT フィルムであった。

【0059】

【実施例 9】

プレポリマーとして極限粘度 $[\eta]$ が 0.50 dl/g、結晶融点が 228℃ の PBT を用い、T ダイの代わりに口径 1 mm ϕ の孔が 10 個開いた紡口を用い、水浴、引き取りロールを用いてモノフィラメントを得た。重合、成形の条件、及び結果を表 1 に示す。得られたフィラメントは高い重合度、良好な色調を有し、且つ、テトラヒドロフランが検出されない、高重合度、高品質 PBT フィラメントであった。

【0060】

【表 1】

	ブレポリマー特性			重合器			条件			状態	成形				
	種類	極限粘度	結晶融点	支持体	温度	圧力	望素	発泡	種類	成形温度	成形までの時間	極限粘度	色調	不純物含有率	
		dl/g	℃		℃	Pa	mg/g			℃	分	dl/g	b*	mg/kg	
実施例1	PET	0.45	260	金網	280	65	0	○	P	280	15	0.85	2	8	
実施例2	PET	0.45	260	金網	300	65	0	○	P	300	15	0.88	7	25	
実施例3	PET	0.45	260	立体格子	280	65	0	○	P	280	15	0.95	3	12	
実施例4	PET	0.45	260	チェーン	280	65	0	○	P	280	15	0.90	1	7	
実施例5	PET	0.45	260	金網	280	65	0	○	B.P.	280	15	0.85	2	10	
実施例6	PET	0.45	260	金網	280	65	4	○	P	280	15	1.00	4	10	
実施例7	PET	0.45	260	金網	280	65	0.5	○	P	280	15	0.90	3	9	
実施例8	PTT	0.55	230	チェーン	245	65	0	○	Film	250	10	1.30	8	15	
実施例9	PBT	0.50	228	チェーン	240	65	0	○	Fiber	260	15	1.20	5	nd	
比較例1	PET	0.45	260	金網	280	65	0	○	P	320	15	0.80	16	80	
比較例2	PET	0.45	260	金網	280	65	0	○	P	210	-	-	-	-	
比較例3	PET	0.45	260	金網	280	65	0	○	P	280	80	0.81	13	75	
比較例4	PET	0.45	260	-	280	65	-	-	P	280	15	0.78	10	50	

望素 : ブレポリマーに吸収及び/又は含有させた望素の重量 (mg/gポリマー)
発泡 : ○:適度な発泡がみられたなかった、×:激しい発泡が見られた
汚れ : ○:口金面や壁面に汚れていなかった、×:口金面や壁面が汚れていた
成形体種類 P : 平板
B.P. : ボトル用ブリアフォーム
Film : フィルム
Fiber : 繊維
不純物含有量 : アセトアルデヒドの量(PET)、アクロレインの量(PTT)、テトラヒドロキシフランの量(PBT)

【産業上の利用可能性】

【0 0 6 1】

本発明は、ポリアルキレンテレフタレート成形体の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していることと共に、揮発性不純物含有量が少ない飲料水等の容器に適した成形体を工業的に安定して、生産性良く製造する方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【0 0 6 2】

【図 1】本発明で用いる重合器及び成形機の一例を示す模式図である。

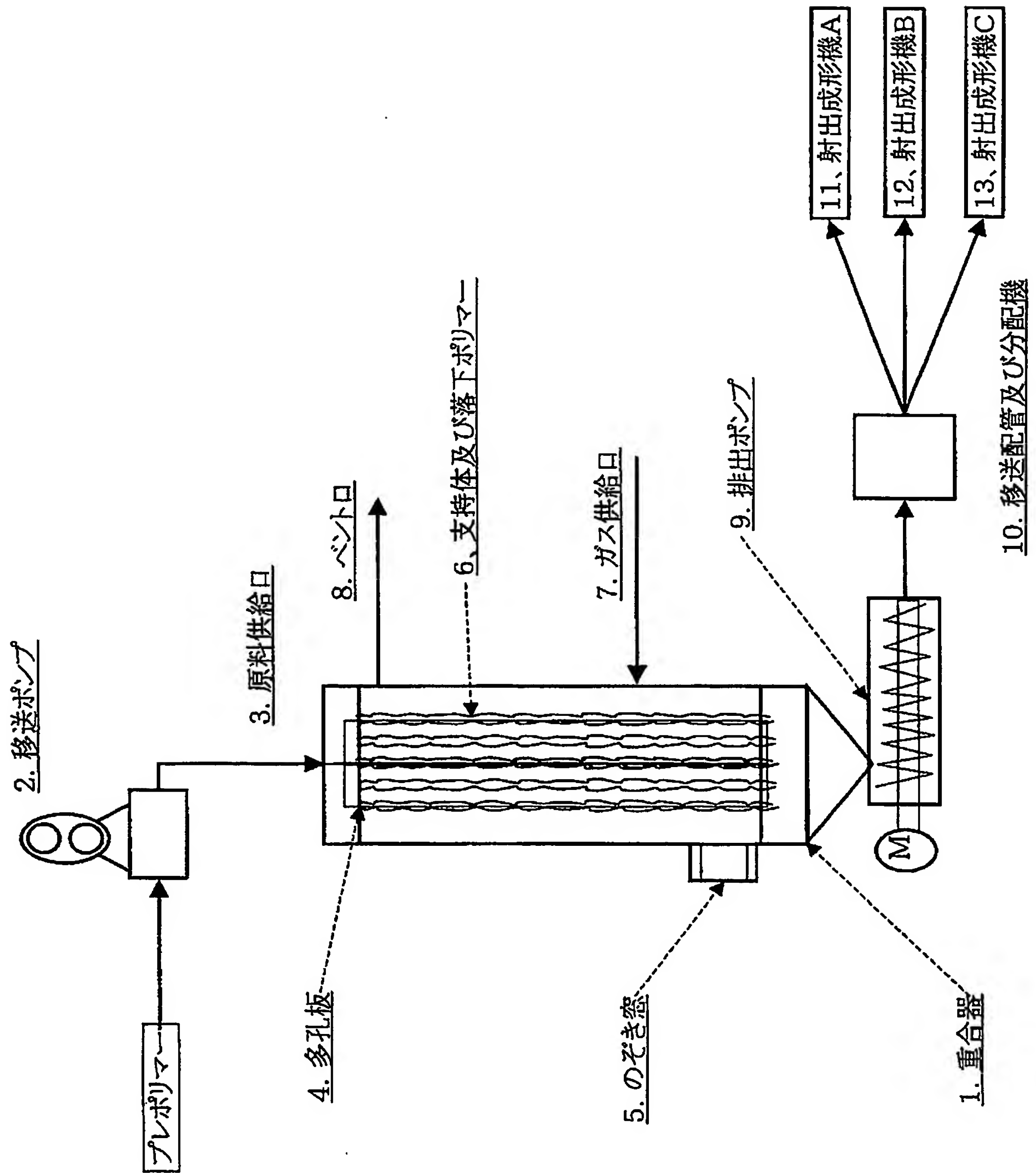
【図 2】本発明で用いる不活性ガス吸収装置、重合器及び成形機の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

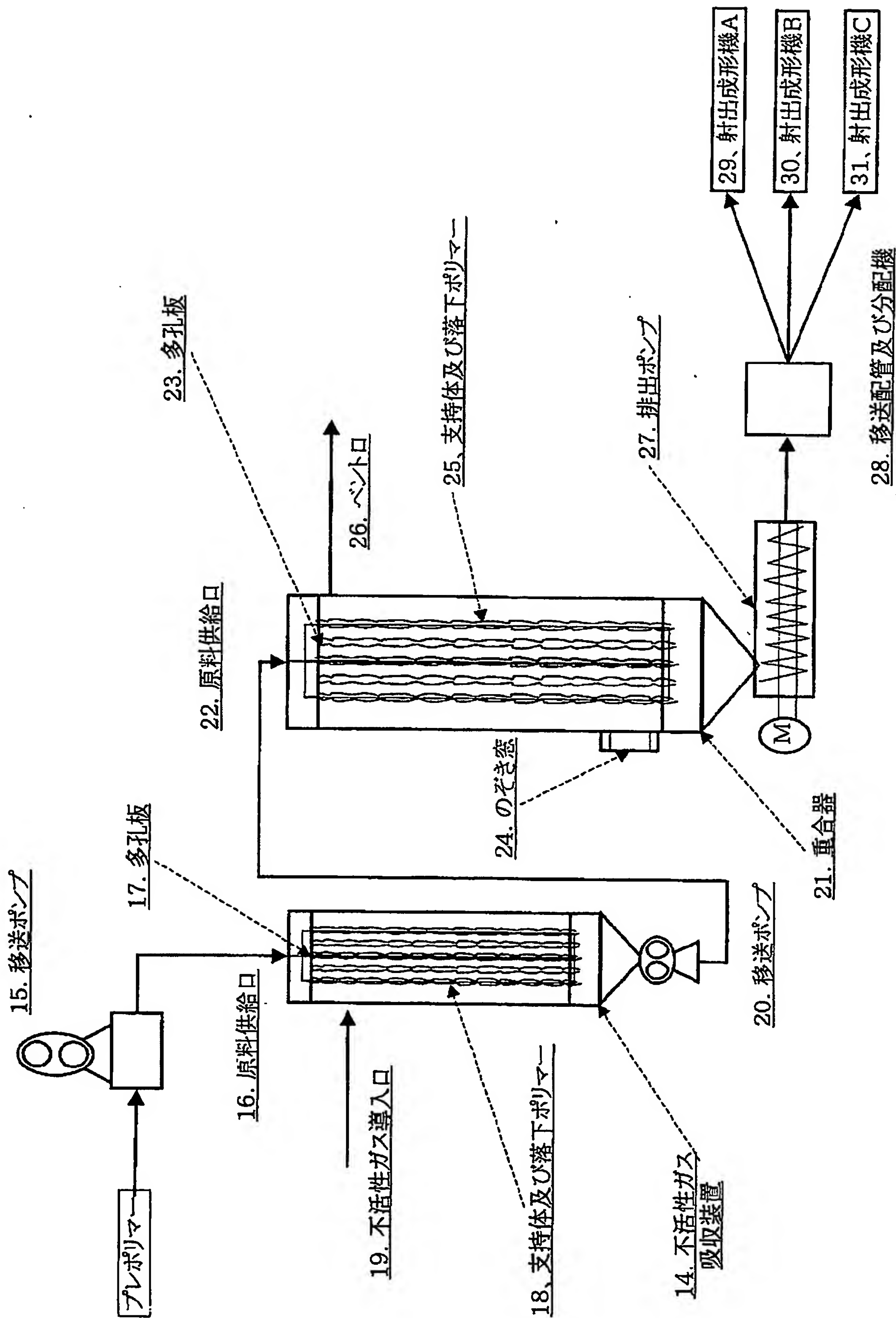
【0 0 6 3】

1. 重合器
2. 移送ポンプ
3. 原料供給口
4. 多孔板
5. のぞき窓
6. 支持体及び落下ポリマー
7. ガス供給口
8. ベント口
9. 排出ポンプ
10. 移送配管及び分配機
11. 射出成形機 A
12. 射出成形機 B
13. 射出成形機 C
14. 不活性ガス吸収装置
15. 移送ポンプ
16. 原料供給口
17. 多孔板
18. 支持体及び落下ポリマー
19. 不活性ガス導入口
20. 移送ポンプ
21. 重合器
22. 原料供給口
23. 多孔板
24. のぞき窓
25. 支持体及び落下ポリマー
26. ベント口
27. 排出ポンプ
28. 移送配管及び分配機
29. 射出成形機 A
30. 射出成形機 B
31. 射出成形機 C

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高品質、高重合度ポリアルキレンテレフタレート成形体を工業的に安定して、生産性良く製造する方法を提供する。

【解決手段】特定温度範囲にて支持体に沿わせて落下させながら減圧下にて重合させたポリマーを、一旦固化することなく、低温、短時間のうちに熱分解による重合度低下や着色、低分子量の揮発性不純物の発生を抑えて成形する。

【効果】本発明の製造法を用いると、優れた強度、耐衝撃性、透明性を有していることと共に、内容物の味に影響を与えない飲料水容器に代表されるような高品質の成形体を工業的に、生産性良く製造することが可能となる

【選択図】選択図なし。

特願 2 0 0 3 - 3 8 2 4 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名 旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.